

12

EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

21 Anmeldenummer: **88116781.1**

51 Int. Cl.⁴: **C07C 17/00 , C07C 23/06 ,
C07C 23/08 , C09K 3/30 ,
C09K 5/00**

22 Anmeldetag: **10.10.88**

30 Priorität: **20.10.87 DE 3735467**

43 Veröffentlichungstag der Anmeldung:
17.05.89 Patentblatt 89/20

64 Benannte Vertragsstaaten:
BE CH DE ES FR GB IT LI NL

71 Anmelder: **BAYER AG**
Konzernverwaltung RP Patentabteilung
D-5090 Leverkusen 1 Bayerwerk(DE)

72 Erfinder: **Bielefeldt, Dietmar, Dr.**
Beuthener Strasse 13
D-4030 Ratingen 6(DE)
Erfinder: **Marhold, Albrecht, Dr.**
Carl-Duisberg-Strasse 329
D-5090 Leverkusen 1(DE)
Erfinder: **Negele, Michael, Dr.**
Wolfskaul 6
D-5000 Köln 80(DE)

54 Verfahren zur Herstellung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen und neue cyclische fluorierte Kohlenwasserstoffe, sowie die Verwendung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen als Treibgas und Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme.

57 Fluorierte C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffe werden hergestellt, indem man zumindest teilweise halogenierte, entsprechende Olefine katalytisch in Gegenwart einer Base hydriert. Neue, auf diese Weise erhältliche fluorierte C₅- und C₆-Kohlenwasserstoffe und die Verwendung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen als Treibgas oder Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme sind ebenfalls von der Erfindung umfaßt.

EP 0 315 783 A1

Verfahren zur Herstellung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen und neu cyclische fluorierte Kohlenwasserstoffe, sowie die Verwendung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen als Treibgas und Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme

Die vorliegende Erfindung betrifft die Herstellung von linearen und cyclischen, fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen durch katalytische Hydrierung entsprechender Halogenolefine, neue cyclische fluorierte Kohlenwasserstoffe und die Verwendung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen als Treibgas und Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme.

Es sind bereits Verfahren zur Herstellung spezieller fluorierter C₄-Kohlenwasserstoffe bekannt.

So kann man 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan herstellen, indem man Bernsteinsäure mit Schwefeltetrafluorid umsetzt (siehe W. Dmowski et al., PL-Erfinderschein 87 481). Dieses Verfahren ist nicht befriedigend, da für es toxisches und nur auf unwirtschaftliche Weise zugängliches Schwefeltetrafluorid benötigt wird. Man kann 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan auch herstellen, indem man 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlor-buten-2 oder 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-dichlor-buten-2 katalytisch in Gegenwart von Palladium auf Aluminiumoxid hydriert (siehe Y. Huang et al., Youji Huaxue 2, 125 (1984). Nachteilig hierbei ist, daß das Produkt stets in Form von Gemischen mit chlorhaltigen Verbindungen anfällt. Nach neueren Untersuchungen [siehe J. F. D. Mills, Cell. Polym. 5, 343 (1987) und F. S. Rowland et al., Nature 239, 8 (1974)] ist jedoch gerade der Chlorgehalt von konventionellen Treibgasen schädlich für die Ozonschicht der Erdatmosphäre. Schließlich kann man 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan auch durch Hydrierung von 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbuten-2 herstellen [siehe R. N. Haszeldine, J. Chem. Soc., 2504 (1952)]. Nachteilig hierbei ist der Einsatz eines teuren und schwierig zugänglichen Ausgangsprodukts (siehe R. N. Haszeldine a. a. O.).

1,1,2,2-Tetrafluorcyclobutan kann man durch Umsetzung von Tetrafluorethylen mit Ethylen in einer Zwei + Zwei-Addition herstellen (siehe D. Coffman et al., JACS 71, 490 (1949)). Die Ausbeute bei dieser Reaktion ist jedoch nicht befriedigend.

Es wurde nun ein Verfahren zur Herstellung von fluorierten C₄- bis C₆-Kohlenwasserstoffen der Formel (I)



in der

R_f für CF₃ steht oder beide R_f gemeinsam für -CF₂-CF₂-, -CF₂-CF₂-CF₂- oder -CH(CF₃)-CH(CF₃)-stehen, gefunden, das dadurch gekennzeichnet ist, daß man Verbindungen der Formel (II)



in der

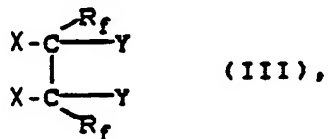
X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom steht

Y für Fluor, Chlor oder Brom steht und

R_f die bei Formel (I) angegebene Bedeutung hat, katalytisch in Gegenwart einer Base hydriert.

Für das erfindungsgemäße Verfahren geeignete Ausgangsmaterialien der Formel (II) sind beispielsweise 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlor-buten-2, 1,1,1,2,4,4,4-Heptafluorbuten-2, 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-dichlorbuten-2, 3,3,4,4-Tetrafluor-1-chlor-cyclobuten, 3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-dichlor-cyclobuten, 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1-chlor-cyclopenten, 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-dichlor-cyclopenten, 3,4-Di-(Trifluormethyl)-1-chlor-cyclobuten, 3,4-Di-(Trifluormethyl)-1,2-dichlor-cyclobuten, 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-dibrom-buten-2 und 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-brom-3-chlorbuten-2.

Man muß nicht zwingend Verbindungen der Formel (II) einsetzen, man kann auch von Vorläufern ausgehen, die intermediär Verbindungen der Formel (II) ergeben. Bei Vorläufern von Verbindungen der Formel (II) kann es sich beispielsweise um Verbindungen der Formel (III) handeln



in der jedes X und jedes Y unabhängig voneinander und R_f die bei Formel (I) bzw. (II) angegebene Bedeutung haben.

Die Verbindungen der Formel (III) können beispielsweise durch Halogenwasserstoff-Eliminierung, gegebenenfalls mit vorhergehendem Austausch von Halogen gegen Wasserstoff, in Verbindungen der Formel (II) übergehen. Beispiele für Verbindungen der Formel (III) sind 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,2,3-trichlor-butan, 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,2,3,3-tetrachlor-butan und 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-dibrom-2-chlor-butan.

Bevorzugt wird in das erfindungsgemäße Verfahren 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlorbuten, 3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-dichlor-cyclobuten, 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-dichlor-cyclopenten oder 1,1,1,2,4,4,4-Heptafluorbuten-2 eingesetzt.

Die Ausgangsprodukte für das erfindungsgemäße Verfahren sind beispielsweise gemäß DE-OS 37 25 213 und/oder H. L. Henne et al., JACS 67, 1235 (1945) und 73, 1103 (1951) auf einfache Weise gut zugänglich.

Als Katalysatoren kommen für das erfindungsgemäße Verfahren vor allem solche in Frage, die Metalle enthalten oder daraus bestehen. Geeignet sind beispielsweise die Metalle der VIII. Nebengruppe des Periodischen Systems der Elemente, insbesondere Palladium, Platin und Nickel. Die Metalle können in elementarer Form oder in Form von Verbindungen (z.B. als Oxide, Hydroxide) eingesetzt werden, sowie in besonders aktivierten Formen, z.B. in Form von Raney-Metallen oder aufgebracht auf Trägermaterialien. Bevorzugt ist Raney-Nickel, Palladium auf Kohle, Aluminiumoxid, Kieselsäure, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Lithium-Aluminium-Spinell, Kieselgel oder Magnesiumoxid.

Es sind auch Katalysatoren verwendbar, die zwei oder mehr Metalle enthalten, beispielsweise Nickel und Eisen. Die Katalysatoren können auch in beliebiger Weise mit Zusatzkomponenten dotiert sein.

Die Menge an Katalysator ist im allgemeinen nicht kritisch. Beispielsweise kann man von 1 bis 100 Gew.-% Katalysator, bezogen auf die eingesetzte Verbindung der Formel (II) verwenden. Die vorstehende Zahlenangabe bezieht sich dabei auf die katalytisch aktiven Bestandteile der Katalysatoren, bei der Verwendung von Trägerkatalysatoren ist also dabei das Gewicht der Trägermaterialien nicht berücksichtigt.

Als Basen kommen für das erfindungsgemäße Verfahren die verschiedensten anorganischen und organischen alkalisch reagierenden Verbindungen in Frage. Als Beispiele seien genannt die Oxide, Hydroxide, Acetate, Carbonate und Hydrogencarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen und tertiäre Amine.

Vorzugsweise kommen Kaliumhydroxid, Natriumhydroxid, Natriumacetat, Triethylamin oder Pyridin zum Einsatz.

Die Basen können in verschiedenen Mengen eingesetzt werden. Beim Einsatz von Verbindungen der Formel (II) mit $\text{X} = \text{Wasserstoff}$ verwendet man vorzugsweise 0,8 bis 1,2 Äquivalente Base pro Mol Verbindung der Formel (II), beim Einsatz von Verbindungen der Formel (II) mit $\text{X} = \text{Chlor}$ vorzugsweise 1,8 bis 3 Äquivalente Base pro Mol Verbindung der Formel (II).

Die erfindungsgemäße Hydrierung kann bei unterschiedlichen Drucken und Temperaturen durchgeführt werden. Geeignet sind beispielsweise Drucke im Bereich 1 bis 200 bar und Temperaturen im Bereich 0 bis 200 °C. Bevorzugt sind Drucke im Bereich von 1 bis 60 bar und Temperaturen im Bereich von 20 bis 60 °C.

Das erfindungsgemäße Verfahren führt man vorzugsweise in Gegenwart eines Lösungsmittels durch. Geeignete Lösungsmittel sind beispielsweise Alkohole, wie Methanol und Ethanol, Ether, wie Tetrahydrofuran und Diglyme, Aromaten, wie Toluol und Essigsäure.

Man kann dieses Verfahren sowohl diskontinuierlich als auch kontinuierlich durchführen. Bei kontinuierlicher Arbeitsweise ordnet man den Katalysator vorzugsweise im Festbett an.

Aufarbeitung des Reaktionsgemisches kann beispielsweise so erfolgen, daß man zunächst gegebenenfalls vorhandene Feststoffe abtrennt und anschließend aus dem Filtrat das Lösungsmittel. Man kann auch so verfahren, daß man das vom Katalysator befreite Reaktionsgemisch auf Eiswasser gibt, die sich bildende organische Phase abtrennt und diese fraktioniert destilliert. Man kann das Reaktionsgemisch auch auf

andere Art aufarbeiten.

Das erfindungsgemäß Verfahren hat beispielsweise folgende Vorteile: Es erfordert keine schwierig zugänglichen Ausgangsstoffe und Reagenzien, es liefert reine Produkte in guten Ausbeuten und es stellt einen ökonomischen Weg zu fluorierten, jedoch chlorfreien Kohlenwasserstoffen zur Verfügung.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin neue cyclische fluorierte Kohlenwasserstoffe der Formel (Ia)



in der

beide R_f' gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen.

Im einzelnen handelt es sich dabei um 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-cyclopentan und 1,2-Di-(Trifluormethyl)-cyclobutan.

Ein Verfahren zur Herstellung der neuen Verbindungen der Formel (Ia) ist weiter oben, eine technische Verwendungsmöglichkeit weiter unten beschrieben.

Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin die Verwendung von Verbindungen der Formel (I)



in der

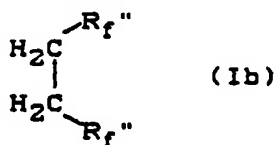
R_f für CF_3 steht oder beide R_f gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen, als Treibgas.

Bevorzugt werden diese Verbindungen als Treibgas für Sprays verwendet, die für die verschiedensten Zwecke eingesetzt werden können, z.B. als Sprays für kosmetische Zwecke (wie Deodorant-Sprays). Besonders bevorzugt werden diese Verbindungen als Treibgas in Sprays für medizinische Zwecke verwendet z.B. in Sprays für Asthmatiker oder in Flüssig-Pflaster-Sprays.

Für diese Verwendung ist das 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan besonders bevorzugt.

Sprays, die gemäß der vorliegenden Erfindung Verbindungen der Formel (I) als Treibgas enthalten, zeichnen sich dadurch aus, daß sie inert und nicht brennbar sind, wie die bisher zu diesem Zweck häufig verwendeten fluorierten und chlorierten Kohlenwasserstoffe auch. Darüber hinaus wird jedoch die Ozonschicht der Erdatmosphäre durch Verbindungen der Formel (I) praktisch nicht beeinflusst, weil sie chlorfrei sind.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch noch die Verwendung von Verbindungen der Formel (Ib)



in der

R_f'' für CF_3 steht oder beide R_f'' gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen, als Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme.

Beispiele

Beispiel 1

In einem Edelstahlautoklaven wurden 40 g 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlor-buten-2 in 300 ml Ethanol in Gegenwart von 12 g Kaliumhydroxid und 25 g Raney-Nickel 3 Stunden lang bei 20 °C und 1 Stunde bei 100 °C mit Wasserstoff hydriert. Der Druck lag dabei im Bereich von 30 bis 40 bar. Danach wurden aus dem Reaktionsgemisch die festen Bestandteile durch Filtration abgetrennt und die verbleibende Flüssigkeit durch Destillation aufgearbeitet. Es wurden 16 g 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan mit einem Siedepunkt von 25 bis 30 °C bei 1013 mbar erhalten. Das Massenspektrum zeigte für m/e den Wert 166.

10

Beispiel 2

199 g (1 Mol) 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlor-buten-2 wurden in 800 ml Diglyme und in Gegenwart von 45 g Natriumhydroxid und 30 g Raney-Nickel im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C und bei einem Wasserstoffdruck von 20 bis 40 bar hydriert. Nach dem Abfiltrieren der festen Bestandteile wurde das Lösungsmittel mit Wasser extrahiert und die abgetrennte organische Phase durch fraktionierte Destillation gereinigt. Die Ausbeute an 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan betrug 125 g (75 % d.Th.), der Siedepunkt 24 bis 27 °C bei 1013 mbar. Das ¹⁹F-NMR-Spektrum zeigte einen Peak bei -10,7 ppm (standard: CF₃CO₂H).

20

Beispiel 3

10 g (36 mMol) 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-brom-3-chlorbuten-2 wurden in 50 ml Tetrahydrofuran in Gegenwart von 3,0 g Natriumhydroxid und 5 g Raney-Nickel im Temperaturbereich von 20 bis 40 °C und bei einem Wasserstoffdruck von 20 bis 40 bar hydriert. Die Aufarbeitung erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Ausbeute betrug 3,5 g 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan (= 59 % d.Th.).

30

Beispiel 4

40 g (0,2 Mol) 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlor-buten-2 wurden mit 12 g Kaliumhydroxid in 300 ml Ethanol im Druckbereich von 20 bis 40 bar und bei einer Temperatur von 20 bis 100 °C in Gegenwart von 25 g Raney-Nickel hydriert. Nach dem Abfiltrieren der festen Bestandteile wurde das Lösungsmittel mit Wasser extrahiert und die abgetrennte organische Phase durch Destillation gereinigt. Es wurden 15,5 g (= 47 % d.Th.) 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan erhalten. Der Siedepunkt betrug 24 bis 27 °C bei 1013 mbar.

Beispiel 5

23,5 g (0,1 Mol) 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2,3-dichlor-buten-2 wurden mit 50 ml Tetrahydrofuran, 8,5 g Natriumhydroxid und 3 g eines Katalysators versetzt, der 5 Gew.-% Palladium auf Kohle enthielt. Dieses Gemisch wurde bei Temperaturen zwischen 20 und 40 °C mit Wasserstoff bei Drucken im Bereich 20 bis 40 bar hydriert. Die Aufarbeitung des Reaktionsgemisches erfolgte wie in Beispiel 2 beschrieben. Die Ausbeute betrug 8,0 g (= 75 % d.Th.) 1,1,1,4,4,4-Hexafluorbutan.

45

Beispiel 6

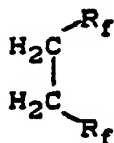
In einem 1,3 l-Edstahlautoklaven wurden 245 g (1 Mol) 1,2-Dichlor-3,3,4,4,5,5-hexafluorcyclopenten unter Zusatz von 202 g (2 mol) Triethylamin in 200 ml Methanol und in Gegenwart von 20 g Raney-Nickel bei 60 - 70 °C hydriert. Innerhalb von 12 Stunden wurde bei einem Wasserstoffdruck von 40 - 50 bar die theoretische Menge Wasserstoff aufgenommen. Das Reaktionsgemisch wurde filtriert und die methanolische Lösung mit 400 ml Wasser verdünnt. Die untere organische Phase wurde abgetrennt, mit 100 ml 5 %-iger Salzsäure gewaschen und über Natriumsulfat getrocknet. Durch Destillation über eine 1 m - Drehbandkolonne wurden 106 g (60 % d. Th.) 1,1,2,2,3,3-Hexafluorcyclopentan mit einem Siedepunkt von 87 - 88 °C bei 1013 mbar erhalten. Das Massenspektrum zeigte das Molekülion bei m/e = 178.

55

n_D^{20} :	1.309
$^1\text{H-NMR}$:	= 2,25 - 2,5 ppm (m, 4H, gg. int. TMS)
$^{19}\text{F-NMR}$:	= - 36,5 ppm (tt, 4F, gg. ext. CF_3COOH) u.- 57,9 ppm (m, 2F)

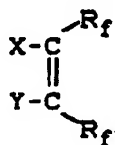
Ansprüche

1. Verfahren zur Herstellung von fluorierten C_4 - bis C_6 -Kohlenwasserstoffen der Formel



in der

R_f für CF_3 steht oder beide R_f gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen, dadurch gekennzeichnet, daß man Verbindungen der Formel



in der

X für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom

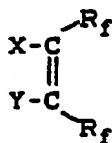
Y für Fluor, Chlor oder Brom steht und

R_f die oben angegebene Bedeutung hat,

katalytisch in Gegenwart einer Base hydriert.

2. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man 1,1,1,4,4,4-Hexafluor-2-chlorbuten, 3,3,4,4-Tetrafluor-1,2-dichlor-cyclobuten, 3,3,4,4,5,5-Hexafluor-1,2-dichlor-cyclopenten oder 1,1,1,2,4,4-Heptafluorbuten-2 einsetzt.

3. Verfahren nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß man Vorläufer der Verbindungen der Formel



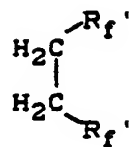
einsetzt, die intermediär solche Verbindungen ergeben.

4. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß man als Base Oxide, Hydroxide, Acetate, Carbonate und/oder Hydrogencarbonate von Alkali- und Erdalkalimetallen und/oder tertiäre Amine einsetzt.

5. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 4, dadurch gekennzeichnet, daß man beim Einsatz von Verbindungen mit X = Wasserstoff 0,8 bis 1,2 Äquivalente Base pro Mol Ausgangsverbindung und beim Einsatz von Verbindungen mit X = Chlor 1,8 bis 3 Äquivalente Base pro Mol Ausgangsverbindung einsetzt.

6. Verfahren nach Ansprüchen 1 bis 5, dadurch gekennzeichnet, daß man bei Drucken im Bereich von 1 bis 200 bar und Temperaturen im Bereich von 0 bis 200°C arbeitet.

7. Fluorierte Kohlenwasserstoffe der Formel

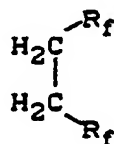


5

in der
 beide R_f' gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen.

10 8. 1,1,2,2,3,3-Hexafluor-cyclopentan und 1,2-Di-(Trifluormethyl)-cyclobutan.

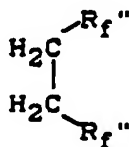
9. Verwendung von Verbindungen der Formel



15

20 in der
 R_f für CF_3 steht oder beide R_f gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$, $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen,
 als Treibgas.

10. Verwendung von Verbindungen der Formel



25

30

in der
 R_f'' für CF_3 steht oder beide R_f'' gemeinsam für $-\text{CF}_2-\text{CF}_2-\text{CF}_2-$ oder $-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{CH}(\text{CF}_3)-$ stehen, als
 Arbeitsflüssigkeit für Wärmepumpensysteme.

35

40

45

50

55



Europäisches
Patentamt

EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

Nummer der Anmeldung

EP 88 11 6781

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl.4)
	Keine Entgegenhaltungen -----		C 07 C 17/00 C 07 C 23/06 C 07 C 23/08 C 09 K 3/30 C 09 K 5/00
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl.4)
			C 07 C 17/00 C 07 C 23/00
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 08-03-1989	
		Prüfer VAN GEYT J.J.A.	
KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTE			
X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur		T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument ----- & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument	